

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-230054

(43)Date of publication of application : 13.09.1989

---

(51)Int.Cl. G03G 5/06  
C07D333/22

---

---

(21)Application number : 63-055056 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC  
(22)Date of filing : 10.03.1988 (72)Inventor : SUGAWA HIROSHI  
TAKAHASHI KAZUKO  
TAKASE KAHEI

---

**(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide sufficient sensitivity to the above photosensitive body and to improve the durability thereof by incorporating a specific quinonoid compd. into the photosensitive layer on a conductive base.

**CONSTITUTION:** The quinonoid compd. expressed by formula I is incorporated into the photosensitive layer on the conductive base. In formula I, X denotes O, S, SO, SO<sub>2</sub>, Se, Te, N-R, an A ring and C ring are unsubstd. or have ≤4 substituents, a B ring is unsubstd. or has ≤2 substituents; R denotes hydrogen or substituent having 1W12C; (n) denotes integer in the range of 1W5. The production is thereby facilitated and the high sensitivity is obtd.; in addition, the deterioration in the performance is obviated in spite of the iterative use.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

This Page Blank (uspto)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-230054

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 5/06  
C 07 D 333/22

識別記号

330

庁内整理番号

6906-2H  
7822-4C

⑬ 公開 平成1年(1989)9月13日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-55056

⑰ 出 願 昭63(1988)3月10日

⑱ 発 明 者 須 川 浩 神奈川県横浜市栄区中野町1071-2

⑲ 発 明 者 高 橋 かず子 宮城県仙台市鹿野3-14-10

⑳ 発 明 者 高 瀬 嘉 平 宮城県仙台市松が丘15-21

㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉒ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

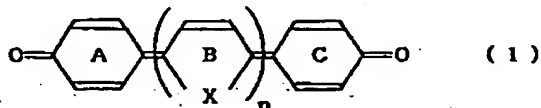
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1 導電性支持体上の感光層が一般式(1)により表示されるキノノイド化合物を含有することを特徴とする電子写真用感光体。



(ここで、XはO、S、SO、SO<sub>2</sub>、Se、Te、N-Rを表示し、A環とC環は無置換、または4個以下の置換基を有し、B環は無置換、または2個以下の置換基を有し、Rは水素、または炭素数1~12を有する置換基を表示する。また、nは1~5の整数を表示する。)

2 一般式(1)のキノノイド化合物においてXがS、N-R、またはOである請求項1記載の電子写真用感光体。

3 一般式(1)のキノノイド化合物においてnが1~3の整数である請求項1記載の電子写真用感光体。

4 一般式(1)のキノノイド化合物においてA環とC環がそれぞれ2個以上の置換基を有する請求項1記載の電子写真用感光体。

5 一般式(1)のキノノイド化合物においてXがS、またはN-Rであり、nが1~3の整数であり、かつA環とC環がそれぞれ2個以上の置換基を有する請求項1記載の電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、電子写真用感光体に関するものである。更に詳細には、導電性支持体上の感光層に電荷発生物質として新規なキノノイド化合物が含有せられた電子写真用感光体に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真用感光体の感光材料として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機系感光材料が広く使用されてきた。しかしながら、

これらの感光材料を使用した感光体は、感度、光安定性、耐湿性、耐久性などの電子写真用感光体として要求される性能を十分に満足させるものではなかった。例えば、セレン系材料を使用した感光体は優れた感度を有するが、熱または、異物の付着などにより結晶化し感光体の特性が劣化し易い。また、真空蒸着により製造されるためにコストは高く、可塑性もないためベルト状に加工することが困難であるなど多くの欠点も同時に有している。硫化カドミウム系材料を使用した感光体では耐湿性と耐久性に、また、酸化亜鉛を使用した感光体では耐久性に問題があった。

無機系感光材料を使用した感光体の欠点を排除するために有機系感光材料を使用した感光体が、種々検討されてきた。

例えば、一部実用化した有機系感光材料として2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンと、ポリ-N-ビニルカルバゾールを組合わせて使用したものが知られている。しかし、これを利用した感光体は感度が低く、また、耐久性においても満足な

ものではなかった。

近年、上記のような欠点を改良するために開発された感光体中、電荷発生機能と電荷輸送機能を別個の物質に分担させた機能分離型感光体が注目されている。この機能分離型感光体においてはそれぞれの機能を有する物質を広い範囲のものから選択して、組合せることができるために、高感度・高耐久性の感光体の製造が可能である。

このような機能分離型の感光体に使用する電荷発生物質として、多くの物質が提案されている。

就中、有機質の染料、あるいは顔料を電荷発生物質として使用した感光体が、近年特に注目されている。例えば、スチリルスチルベン骨格を有するジスアゾ顔料使用の感光体（特開昭53-133445）、カルバゾール骨格を有するジスアゾ顔料使用の感光体（特開昭53-95033）、トリフェニルアミン骨格を有するトリスアゾ顔料使用の感光体（特開昭53-132347）、ジスチリルカルバゾール骨格を有するジスアゾ顔料使用の感光体（特開昭54-14967）、ビススチルベン骨格を有

するジスアゾ顔料を使用する感光体（特開昭54-17733）などが提供されている。

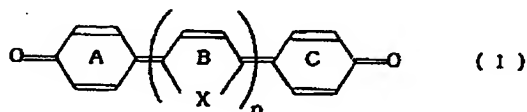
しかし、これらの電子写真用感光体も要求性能を十分に満足させ得るものではなく、更に優れた感光体の開発が望まれている。

〔発明が解決しようとする課題〕

発明者らが与えられた課題は、十分な感度を有し、かつ耐久性良好な電子写真用感光体を提供することであり、これに使用する新規な有機電荷発生物質を提供することである。

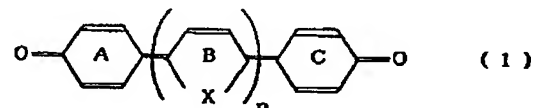
〔課題を解決するための手段〕

発明者らは上記の課題解決のために鋭意研究し検討し、その結果、一般式(1)



を以て表示される新規なキノノイド化合物が電子写真用感光体の電荷発生物質として優れたものであることを見出して、この発明を完成し得た。

即ち、この発明は導電性支持体上の感光層に一般式(1)



を以て表示されるキノノイド化合物を含有させることを特徴とする電子写真用感光体である。

この発明に使用するキノノイド化合物は、一般式(1)で表示される化合物であり、A環、B環およびC環を含有する骨格から成り立っている。

B環は、ヘテロ原子X(X=O、S、SO、SO<sub>2</sub>、Se、Te、N-R)を含有する5員環であり、このB環ではnが1から5個までを繰り返すことが可能である。一般式(1)のキノノイド化合物について、更に詳しく説明する。

まず、A環、B環およびC環の置換基について説明する。A環とC環は無置換、または4個以下の置換基を有し、B環は無置換、または2個以下の置換基を有するが、その置換基は、色素の



に分散させた分散型の感光体であり、第2図の感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質をバインダー中に分散させた電荷発生層6と、電荷輸送物質をバインダー中に分散させた電荷輸送層5からなる積層型の感光体である。

また、この他に電荷発生層と電荷輸送層を逆にしたもの、感光層と導電性支持体との間に中間層を設けたものなどがある。

第2図の感光体において、像露光された光が電荷輸送層を透過し、電荷発生層において、電荷発生物質が電荷を発生する。生成した電荷は電荷輸送層に注入され、電荷輸送物質が輸送を行う。

この発明の電子写真用感光体は、一般式(1)のキノノイド化合物の他にも、導電性支持体、バインダー、電荷輸送物質などを含有して構成され、感光体の他の構成要素は、感光体の構成要素としての機能を果すものであるならば、特に限定されることはなく使用可能である。

即ち、この発明の感光体において使用される導電性支持体としては、アルミニウム、銅、亜鉛

(4)

などの金属板、ポリエステルその他プラスチックシート、またはプラスチックフィルムに、アルミニウム、 $\text{SnO}_2$ などの導電材料を蒸着したもの、あるいは導電処理した紙などが使用される。

バインダーとしては、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリ-N-ビニルカルバゾールなどのビニル重合体、あるいはポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂などの縮合樹脂などが使用されるが、絶縁性がよく支持体に対する密着性が良好な樹脂のいずれもが使用可能である。

電荷輸送物質は、一般に、正孔輸送物質と電子輸送物質の二種類に分類されるが、この発明の感光体には両者ともに使用可能である。電荷輸送物質として、トリニトロフルオレノン、あるいはテトラニトロフルオレノンなどの電子を輸送し易い電子受容性物質の他に、ポリ-N-ビニルカルバゾールに代表されるような複素環化合物を含有する重合体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン

誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体などの正孔を輸送し易い電子供与性物質が挙げられる。

例えば、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド-1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド-1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド-1,1-ジフェニルヒドラゾン、4-ジエチルアミノスチレン- $\beta$ -アルデヒド-1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、4-メトキシナフタレン-1-アルデヒド-1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、4-メトキシベンズアルデヒド-1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、2,4-ジメトキシベンズアルデヒド-1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1,1-ジフェニルヒドラゾン、4-メトキシベンズアルデヒド-1-ベンジル-1-(4-メトキシ)フェニルヒドラゾン、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド-1-

ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1,1-ジフェニルヒドラゾン、1,1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、トリス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン、2,2'-ジメチル-4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-トリフェニルメタン、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、9-ブロム-10-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、9-(4-ジメチルアミノベンジリデン)フルオレン、3-(9-フルオレニリデン)-9-エチルカルバゾール、1,2-ビス(4-ジエチルアミノスチリル)ベンゼン、1,2-ビス(2,4-ジメトキシスチリル)ベンゼン、3-スチリル-9-エチルカルバゾール、3-(4-メトキシスチリル)-9-エチルカルバゾール、4-ジフェニルアミノスチルベン、4-ジベンジルアミノスチルベン、4-ジトリルアミノスチルベン、1-(4-ジフェニルアミノスチリル)ナフタレン、1-(4-ジエチルアミノスチリル)ナフタレン、4'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン、4'-メチルフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチ



(5)

ルベン、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノステリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノステリル)-5-(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン、9-[3-(4-ジエチルアミノフェニル)-2-プロベニリデン]-9H-キサンテンなどがある。

この他の正孔輸送物質としては、例えば、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス[4-(4-ジエチルアミノステリル)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾール、2-(9-エチルカルバゾリル-3)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-ビニル-4-(2-クロルフェニル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-フェニルオキサゾール、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

バインダーを溶解させた溶液を塗布し、乾燥することによって電荷輸送層を製作できる。電荷発生層の作製には他の方法も使用できる。例えば、電荷発生物質の微粒子をバインダーを溶解させた溶液に分散させて塗布し乾燥させる方法か、電荷発生物質が溶解した溶液を直接塗布し乾燥させる方法が採られる。塗布方法は通常の手段、例えばドクターブレード、ディッピング、ワイヤーバーなどで行う。

感光層の厚さは、感光体の種類によりそれぞれ最適範囲は異なる。例えば、第1図に示される感光体では、好ましくは3~50 $\mu$ 、更に好ましくは5~30 $\mu$ である。

また、第2図に示したような感光体では、電荷発生層6の厚さは、好ましくは0.01~5 $\mu$ 、更に好ましくは0.05~2 $\mu$ である。この厚さが0.01 $\mu$ 未満であって、電荷の発生が充分でなく、また5 $\mu$ を超える場合は、残留電位が高く実用的には好ましくない。また、電荷輸送層5の厚さは好ましくは3~50 $\mu$ 、更に好ましくは5~30 $\mu$ で

電子輸送物質としては、例えば、クロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキンジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ[1,2-b]チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイドなどがある。

これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上が混合されて使用される。

感光層と導電性支持体との間に必要に応じて中間層を設けることができるが、材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコールなどが適当であり、膜厚は1 $\mu$ 以下が好ましい。

感光体の作製には、従来より知られた方法を使用することができる。例えば、積層型感光体では電荷発生物質を導電性支持体上に真空蒸着して電荷発生層が得られ、次いで、電荷輸送物質と

あり、この厚さが3 $\mu$ 未満であって、帯電量が不充分であり、50 $\mu$ を超える場合は、残留電位が高く実用的に好ましくない。

一般式(1)で表示されるキノノイド化合物の感光層中の含有量は、感光体の種類により異なるが、第1図に示されるような感光体では、感光層4中に好ましくは50重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。また、この層に電荷輸送物質を好ましくは10~95重量%、更に好ましくは30~90重量%の割合で含有させる。また、第2図に示されるような感光体では、電荷発生層6中のキノノイド化合物の割合は、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上である。

また、電荷輸送層5中には電荷輸送物質を10~95重量%、好ましくは30~90重量%の比率を以て含有させる。なお、この層で電荷輸送物質が10重量%未満であれば、電荷の輸送が殆ど行われず95重量%を超える場合は、感光体の機械的強度が悪く、実用的に好ましくない。

## 【発明の効果】

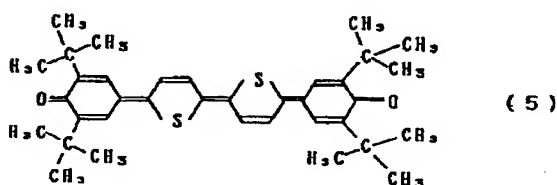
この発明の電子写真用感光体は、一般式(1)により表示されるキノノイド化合物を、電荷発生物質として使用することにより、その製造が容易であり、高感度であり、かつ反復使用に対しても性能劣化がないという優れた性能を発揮する。

## 【実施例】

以下、実施例により発明を具体的に説明するがこの実施例によって発明の範囲は限定されない。

## 実施例 1

次式(5)により示される化合物



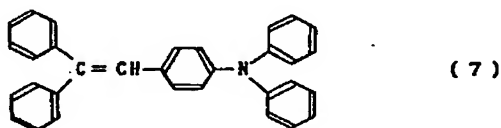
を真空蒸着させることにより、アルミニウム基板上に厚さ約 0.5 μm の電荷発生層を形成させた。

この電荷発生層上に、(6)式により示される

した。また、光照射10秒後の表面電位  $V_{10}$ 、即ち残留電位を測定した。

## 実施例 2

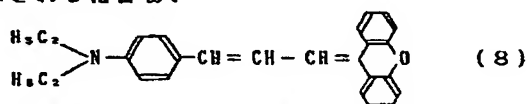
前記(6)式の電荷輸送剤の代りに次式(7)に示される化合物、



(7)式の4'-ジフェニルアミノ-α-フェニルスチルベンを使用したこと以外は実施例1と同様に感光体を作製し、 $E_{1/2}$ を求めた結果を実施例1とともに表-Iに示した。

## 実施例 3

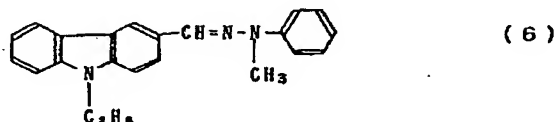
前記(6)式の電荷輸送剤の代りに次式(8)に示される化合物、



(8)式の9-[3-(4-ジエチルアミノフェニル)-2-

(6)

9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド-1-メチル-1-フェニルヒドラゾン



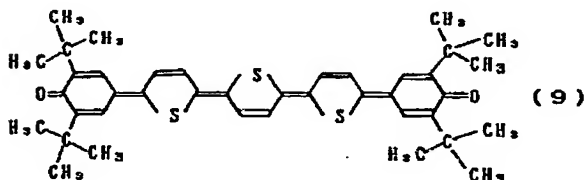
1重量部、ポリカーボネイト樹脂「バンライト K-1300W」(商品名、帝人化成製)1重量部を、クロロホルム10重量部に溶解させた溶液を、ワイヤーバーを使用して塗布し、80℃にて30分間乾燥して厚さ約20 μmの電荷輸送層を形成させて第2図に示される構成の積層型感光体を作製した。

静電複写紙試験装置(川口電機製EPA-8100型)を使用して感光体を印加電圧 -6 kVのコロナ放電により帯電させ、そのときの表面電位  $V_1$  を測定し、2秒間暗所に放置しそのときの表面電位  $V_2$  を測定し、続いて、感光体の表面照度が5 lux となる状態下にハロゲンランプ(色温度2856° K)よりの光を照射して、表面電位が  $V_2$  の $1/2$ になる時間を測定し、半減露光量  $E_{1/2}$  (lux·sec)を計算

プロベニリデン 1-9H-キサントテンを使用したこと以外は実施例1と同様に感光体を作製し、 $E_{1/2}$ を求めた結果を実施例1とともに表-Iに示した。

## 実施例 4

前記(5)式の電荷発生剤としての代りに次式(9)で示される化合物を使用し、



電荷輸送剤として実施例3に使用した(8)式の化合物を使用したこと以外は、実施例1と同様に感光体を作製し、 $E_{1/2}$ を求めた結果を実施例1とともに表-Iに示した。

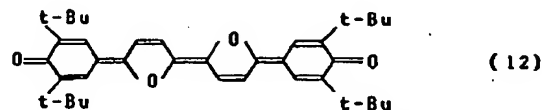
## 実施例 5

前記(5)式の電荷発生剤としての代りに次式により表示される化合物(10)を使用し、

(7)

## 実施例 7

電荷発生剤として (5) 式が示すものの代りに次式により表示される化合物 (12) を使用し、

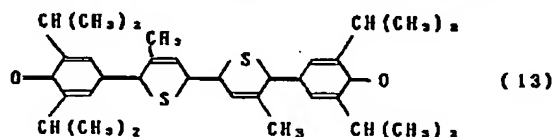


(ただし、t-Bu は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  を表示。)

電荷輸送剤としては実施例 1 に使用した化合物 (6) を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製し、 $E_{1/2}$  を求めた結果を実施例 1 とともに表-I に示した。

## 実施例 8

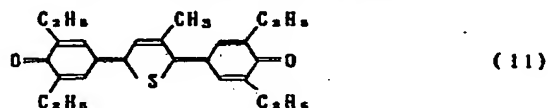
電荷発生剤として (5) 式が示すものの代りに次式により表示される化合物 (13) を使用し、



電荷輸送剤として実施例 1 に使用した化合物 (6) を使用したこと以外は実施例 1 と同様に感光体を作製し、 $E_{1/2}$  を求めた結果を実施例 1 とともに表-I に示した。

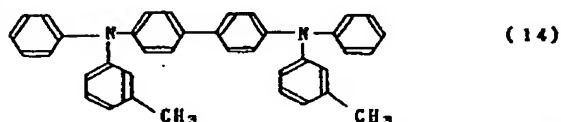
## 実施例 6

前記 (5) 式の電荷発生剤としての代りに次式により表示される化合物 (11) を使用し、



電荷輸送剤として実施例 1 に使用した化合物 (6) を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製し、 $E_{1/2}$  を求めた結果を実施例 1 とともに表-I に示した。

電荷輸送剤として次式に示される化合物 (14) を、



使用した以外は実施例 1 と同様に感光体を作製し、 $E_{1/2}$  を求めた結果を実施例 1 とともに表-I に示した。

表-I

実施例	キノノイド化合物	電荷輸送剤	$V_0$ (V)	$V_2$ (V)	$V_{12}$ (V)	$E_{1/2}$ (Lux. sec)
1	(5)	(6)	-970	-932	-8	2.4
2	(5)	(7)	-1020	-986	-3	1.9
3	(5)	(8)	-932	-905	-5	2.8
4	(9)	(8)	-850	-783	-12	3.6
5	(10)	(6)	925	903	-5	4.1
6	(11)	(6)	988	970	-3	3.2
7	(12)	(6)	750	732	-1	2.6
8	(13)	(14)	980	956	-6	2.1

(8)

以上のように、この発明のキノノイド化合物を使用した電子写真用感光体は高感度であり、かつ残留電位が小さく、優れたものである。

また、作製した感光体を市販の複写機に装着し複写したところ、原稿に忠実であり、再現性がよい複写画像が得られた。

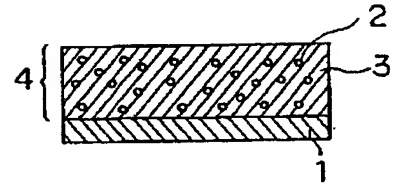
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は電子写真用感光体の構成例を示した断面図である。

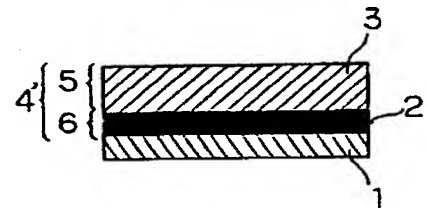
なお第1図、第2図において各符号は次の通りである。

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 1 --- 導電性支持体 | 4, 4' --- 感光層 |
| 2 --- 電荷発生物質 | 5 --- 電荷輸送層   |
| 3 --- 電荷輸送物質 | 6 --- 電荷発生層   |

第1図



第2図



出 願 人    三井東圧化学株式会社  
代 理 人    若        林        忠